



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 050 088 A1** 2010.04.22

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 050 088.7**

(22) Anmeldetag: **06.10.2008**

(43) Offenlegungstag: **22.04.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01D 53/14** (2006.01)  
**B01D 53/48** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Uhde GmbH, 44141 Dortmund, DE**

(74) Vertreter:

**Andrejewski - Honke Patent- und Rechtsanwälte,  
45127 Essen**

(72) Erfinder:

**Menzel, Johannes, 45731 Waltrop, DE; Morstein,  
Olaf v., Dr., 45149 Essen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**WO 2006/1 13 935 A2**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Entschwefelung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung, wobei ein Gasgemisch zur Separation saurer Gaskomponenten einem Abtrennprozess unterzogen wird, bei dem ein Kohlendioxid und Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff, enthaltendes Sauer gas gebildet wird, wobei das Sauer gas zur Abscheidung elementaren Schwefels einer Claus-Anlage zugeführt wird und wobei das die Claus-Anlage verlassende Restgas einer weiteren Auftrennung unterzogen wird, bei der das in dem Claus-Prozess gebildete Wasser zumindest teilweise entfernt wird. Erfindungsgemäß wird der Claus-Anlage als Sauerstoff enthaltendes Reaktionsgas ausschließlich technisch reiner Sauerstoff zugeführt, wobei der Claus-Anlage nachgelagert Kohlendioxid in einer Reinheit entnommen wird, die eine unmittelbare Sequestrierung oder technische Nutzung ermöglicht.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung, wobei ein Gasgemisch zur Separation saurer Gaskomponenten einem Abtrennprozess unterzogen wird, bei dem ein Kohlendioxid und Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff, enthaltendes Sauer gas gebildet wird. Bei dem Verfahren werden saure Gaskomponenten zunächst mit einem geeigneten Absorptionsmittel aus dem Gasstrom entfernt und damit von einer Nutzgaskomponente getrennt. Bei der Regeneration des in einem Kreislauf geführten Absorptionsmittels werden die enthaltenen Sauer gaskomponenten freigesetzt und nachfolgend einer Claus-Anlage zugeführt.

**[0002]** Üblicherweise wird das Claus-Verfahren dertart durchgeführt, dass das Sauer gas mit Luft verbrannt wird, wobei der Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) mit dem in der Verbrennungsluft enthaltenen Sauerstoff ( $O_2$ ) zu elementarem Schwefel und Wasser ( $H_2O$ ) umgesetzt wird und wobei der elementare Schwefel (S) durch nachfolgende Kühlung in Kondensatoren abgeschieden wird ("Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 10, 4. Auflage 1975, Seite 594). Mit den bekannten Claus-Verfahren kann üblicherweise eine Ausbeute von bis zu 98% erreicht werden. Um eine zusätzliche Reinigung des Restgases zu erreichen, kann dieses einem Restgasreinigungsverfahren unterzogen werden. Während der in dem Claus-Verfahren gebildete elementare Schwefel entnommen und kommerziell verwertet werden kann, wird das gereinigte Restgas üblicherweise ungenutzt an die Umgebung abgegeben.

**[0003]** Da Kohlendioxid als sogenanntes Klimagas zu dem globalen Treibhauseffekt beiträgt, besteht das Bedürfnis, die zusätzliche Freisetzung von Kohlendioxid zu vermeiden. Des Weiteren sind gegenwärtig auch Verfahren bekannt, die große Mengen an Kohlendioxid als Prozessgas benötigen. So kann Kohlendioxid beispielsweise bei der Ölförderung zu einer Erhöhung der Ausbeute eingesetzt werden, wobei Kohlendioxid in ein Ölreservoir injiziert wird ("Enhanced Oil Recovery" EOR). Sowohl für die Sequestrierung von Kohlendioxid zur Emissionsvermeidung als auch für die technische Nutzung muss das Kohlendioxid üblicherweise mit einem erheblichen Aufwand von weiteren Komponenten, beispielsweise Stickstoff getrennt werden.

**[0004]** Die Druckschrift EP 0 059 412 A2 betrifft ein Verfahren zur Regelung der Ballastgasmenge bei einem Verbrennungsprozess, insbesondere bei dem Betrieb einer Claus-Anlage, wobei das gebildete Restgas in üblicher Weise an die Umgebung abgegeben wird. Um eine optimale Verbrennung zu erreichen, ist vorgesehen, Luft und technisch reinen Sauerstoff zuzuführen, wobei das Verhältnis von Luft und technisch reinem Sauerstoff an den jeweils vorliegen-

den Inertgasanteil in dem Brenngas angepasst wird. Der Begriff technisch reiner Sauerstoff bezieht sich auf ein Gas, welches zum größten Teil aus Sauerstoff besteht und in einem üblichen großtechnischen Gewinnungsverfahren gebildet ist. Die Reinheit beträgt üblicherweise mehr als 90%, bei kryogenen Zerlegungsverfahren typischerweise zumindest 98%.

**[0005]** Aus dem Aufsatz von H. Fischer in Chemie-Ing.-Techn. 39(1967), Seite 515 bis 520 ist des Weiteren bekannt, bei einem Anteil des Schwefelwasserstoffes zwischen 20 bis etwa 5 Vol.-% einer Claus-Anlage technisch reinen Sauerstoff für die Umsetzung des Sauer gases zuzuführen, um eine ausreichend hohe Verbrennungstemperatur zu erreichen. Das Restgas wird auch dabei in üblicher Weise als Abgas freigesetzt.

**[0006]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren mit den eingangs beschriebenen Merkmalen anzugeben, welches bei einem geringen Aufwand eine Nutzung des in dem Sauer gas enthaltenen Kohlendioxids ermöglicht.

**[0007]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst. Gemäß der vorliegenden Erfindung sollen die in dem Sauer gas enthaltene Schwefelkomponentenfraktion und die Kohlendioxidfraktion in möglichst reiner Form getrennt gewonnen werden. Mit den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist eine solche weitgehend reine Trennung nur unter sehr hohem Aufwand möglich, da die bekannten Absorptionsprozesse Schwefelkomponenten einerseits und Kohlendioxid andererseits nicht in einer hohen Selektivität aus einem Gasgemisch getrennt abtrennen können. Vergleichsweise einfach ist dagegen die gemeinsame Abtrennung von Kohlendioxid und Schwefelkomponenten in einer gemeinsamen Sauer gasfraktion, die zur weiteren Verarbeitung einer Claus-Anlage zugeführt wird und die dann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kostengünstig in elementaren Schwefel und Kohlendioxid umgewandelt wird. Zur gemeinsamen Abtrennung von Kohlendioxid und Schwefelkomponenten können zum Beispiel chemisch und physikalisch wirkende Waschverfahren angewandt werden. Erfindungsgemäß wird der Claus-Anlage ausschließlich technisch reiner Sauerstoff als Sauerstoff enthaltendes Reaktionsgas zugeführt. Dadurch wird in besonders vorteilhafter Weise erreicht, dass bei der Aufbereitung des Sauer gases keine Inertgasanteile zugeführt werden, die nachträglich mit einem großen Aufwand von dem Kohlendioxid getrennt werden müssen.

**[0008]** Im Rahmen einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass bei Überschreiten einer maximal zulässigen Brenntemperatur innerhalb der Brennkammer der Claus-Anlage abströmseitig ein Anteil des pro-

zesseigenen Restgases entnommen und zur Kühlung gemeinsam mit dem technisch reinen Sauerstoff der Brennkammer zugeführt wird. Durch die beschriebenen Maßnahmen ist eine präzise Steuerung des Brennvorganges möglich, ohne dass die Aufkonzentration von Kohlendioxid beeinträchtigt wird.

**[0009]** Bei einem Sauer gas, welches im Wesentlichen aus Kohlendioxid und Schwefelkomponenten, insbesondere  $H_2S$ , COS und Mehrkaptanen, besteht kann so eine weitgehend vollständige Separation erreicht werden. Der elementare Schwefel und das Wasser, die in dem Claus-Prozess durch die Reaktion der Schwefelkomponenten mit dem Sauerstoff gebildet werden, werden aus dem Restgas herauskondensiert, so dass eine starke Anreicherung des Kohlendioxids erfolgt. Um noch verbleibende Reste von Schwefelverbindungen zumindest weitgehend zu entfernen, kann das die Claus-Anlage verlassende Restgas einem nachgeordneten Gasreinigungsverfahren unterzogen werden. So kann beispielsweise eine Hydrierung vorgesehen sein, bei der die neben  $H_2S$  in dem Restgas enthaltenden Schwefelkomponenten zu  $H_2S$  hydriert werden. Das Restgas wird nachfolgend gequench und einer selektiven Wäsche, vorzugsweise mit einem chemischen Absorptionsmittel, unterzogen, wobei das noch in dem Restgas vorhandene  $H_2S$  weitgehend entfernt wird. Nach der zusätzlichen Entfernung von Schwefelkomponenten besteht das Restgas im Wesentlichen aus Kohlendioxid, Wasser und geringen Anteilen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Als Restgasreinigungsverfahren ist beispielsweise das SCOT<sup>®</sup>-Verfahren (Shell Claus Off gas Treatment) geeignet.

**[0010]** Um Anteile von Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid zu Wasser bzw. Kohlendioxid umzusetzen kann eine Nachverbrennung des Restgases mit technisch reinem Sauerstoff, die vorzugsweise katalytisch erfolgt, vorgesehen sein. Sofern das ursprünglich der Claus-Anlage zugeführte Sauer gas im Wesentlichen aus Schwefelverbindungen und Kohlendioxid besteht, enthält das Restgas nach der Durchführung eines Restgasreinigungsverfahrens und einer Nachverbrennung zur Entfernung von Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid nur noch nahezu reines Kohlendioxid und Wasserdampf, der bei der weiteren Behandlung des Restgases auskondensiert wird. Des Weiteren können auch bekannte Verfahren zur Gastrocknung angewandt werden um den Wassergehalt weiter zu reduzieren. Das nach der Entfernung von Wasser im Wesentlichen aus Kohlendioxid bestehende Restgas wird zur Sequestrierung oder zur technischen Nutzung üblicherweise komprimiert oder verflüssigt, wobei insbesondere auch eine Zwischenlagerung oder ein Transport des Kohlendioxids vorgesehen sein können. Abhängig von der vorgesehenen weiteren Verwendung des Kohlendioxids beträgt die Reinheit im gasförmigen Zustand zweckmäßigerweise 80 Vol.-%, bevorzugt 90 Vol.-%, be-

sonders bevorzugt 95 Vol.-%.

**[0011]** Zusätzlich oder alternativ zu einer Nachverbrennung von Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid mit technisch reinem Sauerstoff kann auch eine Entfernung der genannten Komponenten durch Druck- und/oder Temperaturänderungen des Restgases erreicht werden. So kann beispielsweise vorgesehen sein, das Restgas nach der Durchführung eines Restgasreinigungsverfahrens mittels eines Gaskühlers oder einer Quenchkolonne vom größten Teil des Wasserdampfes zu befreien und danach zur Verflüssigung des Kohlendioxides zu komprimieren. Kohlenmonoxid und Wasserstoff können dann in einer geeigneten Trenneinrichtung aus dem verflüssigten Kohlendioxid entfernt werden.

**[0012]** Sofern das der Claus-Anlage zugeführte Sauer gas neben Kohlendioxid und Schwefelkomponenten noch Inertgasanteile enthält, kann zumindest der Aufwand einer nachträglichen Trennung gering gehalten werden, da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Entschwefelung keine zusätzlichen Inertgaskomponenten zugeführt werden.

**[0013]** Die erfindungsgemäß vorgesehene Verwendung von technisch reinem Sauerstoff ermöglicht auf besonders vorteilhafte Weise bei einer vorgegebenen Menge an Sauer gas auch eine kleinere Dimensionierung der Claus-Anlage und einer optional vorgesehenen Vorrichtung zur Restgasreinigung, so dass die für die Bereitstellung des technisch reinen Sauerstoffs erforderlichen Zusatzkosten ausgeglichen werden können.

**[0014]** Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 9. Die Vorrichtung umfasst neben den üblichen Komponenten insbesondere eine Verbindungsleitung, die einen Einlass der Brennkammer der Claus-Anlage mit einer der Claus-Anlage nachgeordneten Gasführung oder einem der Claus-Anlage nachgeordneten Vorratsbehälter für das Restgas verbindet. Des Weiteren ist an der Verbindungsleitung eine Steuereinrichtung vorgesehen, um an dem Einlass die Beimischung des prozesseigenen Restgases bedarfsgerecht zu steuern.

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- EP 0059412 A2 [\[0004\]](#)

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 10, 4. Auflage 1975, Seite 594 [\[0002\]](#)
- H. Fischer in Chemie-Ing.-Techn. 39(1967), Seite 515 bis 520 [\[0005\]](#)

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Entschwefelung, wobei ein Gasgemisch zur Separation saurer Gaskomponenten einem Abtrennprozess unterzogen wird, bei dem ein Kohlendioxid und Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff, enthaltendes Sauer gas gebildet wird, wobei das Sauer gas zur Abscheidung elementaren Schwefels einer Claus-Anlage zugeführt wird, wobei das die Claus-Anlage verlassende Restgas einer weiteren Auftrennung unterzogen wird, bei der das in dem Claus-Prozess gebildete Wasser zumindest teilweise entfernt wird, wobei der Claus-Anlage als Sauerstoff enthaltendes Reaktions gas ausschließlich technisch reiner Sauerstoff zugeführt wird und wobei der Claus-Anlage nachgelagert Kohlendioxid in einer Reinheit entnommen wird, die eine unmittelbare Sequestrierung oder technische Nutzung ermöglicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei Überschreiten einer maximal zulässigen Brenntemperatur in einer Brennkammer der Claus-Anlage eine Beimischung eines bezogen auf die Claus-Anlage abströmseitig entnommenen Anteils des prozesseigenen Restgases zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Abtrennprozess alle Sauer gaskomponenten aus dem Gasgemisch gemeinsam abgetrennt und in einer gemeinsamen Fraktion als Sauer gas gewonnen werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Abtrennprozess das Waschen des Gasgemisches mit einem physikalischen und/oder chemischen Absorptionsmittel und die Regeneration des Absorptionsmittels umfasst.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das die Claus-Anlage verlassende Restgas einem Restgasreinigungsverfahren, insbesondere einem SCOT<sup>®</sup>-Verfahren, unterzogen wird, um Reste von Schwefelverbindungen zumindest weitgehend zu entfernen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das die Claus-Anlage verlassende Restgas innerhalb eines Restgasreinigungsverfahrens gekühlt wird, wobei Wasserdampf auskondensiert und von dem Restgas abgetrennt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Restgas zur Entfernung von Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid einer Nachverbrennung und in bevorzugter Weise einer katalytischen Nachverbrennung mit technisch reinem Sauerstoff unterzogen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Restgas verflüssigt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Restgehalte von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und/oder sonstigen Inertgasen destillativ von dem Kohlendioxid abgetrennt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Restgas zur weiteren Nutzung komprimiert wird.

11. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, mit einer Absorberkolonne, einem an die Absorberkolonne angeschlossenen Absorptionsmittelkreislauf, mittels welchem die Absorberkolonne mit einem Absorptionsmittel beaufschlagbar ist, einer Regenerationsvorrichtung zur Aufbereitung des Absorptionsmittels, einer Claus-Anlage zur Entschwefelung von in der Regenerationsvorrichtung freigesetztem Sauer gas, wobei eine Verbindungsleitung vorgesehen ist, die einen Einlass einer Brennkammer der Claus-Anlage mit einer der Claus-Anlage nachgeordneten Gasführung oder einem der Claus-Anlage nachgeordneten Vorratsbehälter für das Restgas verbindet und wobei an der Verbindungsleitung eine Steuereinrichtung vorgesehen ist, um an dem Einlass die Beimischung des prozesseigenen Restgases zu steuern.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen